ó

The state of the s

TO SERVICE DESCRIPTION OF THE

Brow	ar N / 5 3 /	O GRANDI	DUCHE DE LUXE	MBOURG			
du_1	du 12.7.1976 Monsieur le Ministre de l'Economie Nation						
Titre	Titre delivré — 8 FEV 1978			Service de la Propriété Industrielle,			
j	218mi :			LUXEMBOURG	•		
177. 11. F							
L Requête							
Société Anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Rovale, F-75008 Paris (1)							
	Société Anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, F-75008 Paris,(I) représenté par Waxweiler Jean, 21, allée Scheffer, Luxembourg, agissant en qualité de mandataire						
	(2)						
	dépose ce douze juillet mille neuf cent soixante-seize (3)						
a 15.00 heures, au Ministère de l'Economie Nationale, à Luxembourg : 1. la présente requête pour l'obtention d'un 按数据文数数据数据数据数据数据数据数据数据数据数据数据数据数据数据数据数据数据数							
concernant: Nouveaux terpolymères et polymères supérieurs de N-							
alkyl acrylamide ou méthacrylamide, leur procédé de préparation et leurs utilisations en cosmétique".							
déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont);							
			zz, avenue	destroy-ppinay s/sein	e, France		
	2 to data	motion de nouvel		Pain 1 27	5 68/6		
	2. la délégation de pouvoir, datée do 7 A lu le 27 3 1/16 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;						
	 f planches de dessin, en deux exemplaires; f. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, 						
	le douze-juillet-mille-neuf cent soixante-seize						
•	revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(a) de						
•	le						
	au pom de						
	dit domicito pour lui (cile) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg						
	Jean Waxweiler, 21, allee Scheffer, Luxembourg. (10)						
	: sollicite la dell'urance d'un expression sour l'objet decrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois.						
_	Le mandataire						
	II. Proce-verbal de Divot La susdite demande de Principal and de divotation au Ministère de l'Economie Nationale,						
	Service ^t de la Proprié	të Industrielle à	Luxembourg, cn 12.7.1976		•		
				Pr. le Ministre de l'Economir Nui	lonale.		
	à 15.00 heures	1.	gent Til.	p. d. c Chef du Service de la Propriété In			
		1	(2 to) }	Cite di Servici inclusi ropride in	manifelio,		
		\ <u>``</u>		13			
	4 65007	esse — (2) s'il y a le	id s, représenté par la " a	dssant en qualité de mandataire — (3) date du	dépôt en toutes		
	(1) Non, prinom, firme, adresse — (1) s'ill y a heij "prytaente pas "." agissant en qualité de mydastaire — (3) date du dépât en toutes lettres — (4) ultre de l'invention — (5) noms et adrèsse; «in (6) Aréveré, certificat d'addition, myséte d'utilité — (7) pays — (6) date — (7) déposant ortification — (10) adresse — (11) d. 12 ou 18 mois.						
	EROY .		OLLUDDADY	5 (5)			
		THE BRITI	SH LIBRARY				
		261	ij + 200€				
	55 A			e e			

ŀ

SCIENCE TECHNOLOGY AND BUSINESS

Brevet N. / 5 3 7

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre de l'Économie Nationale Service de la Propriété Industrielle, LUXEMBOURG

(8)

in Buch

CERTIFICAT D'ADDITION L Requête

Société Anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, F-75008 Paris,(1) représenté par Waxweiler Jean, 21, allée Scheffer, Luxembourg, agissant en qualité de mandatire

dépose co douze juillet mille neuf cent soixante-seize (3) heure, au Ministère de l'Economie Nationale, à Luxembourg : . la présente requête pour l'obtention d'un 配來來放於伊皮的根本所來的模式

certificat d'addition au brevet no. 74708 du 6.4.1976(4) concernant: Nouveaux terpolymères et polymères supérieurs de Nalkyl acrylamide ou méthacrylamide, leur procédé de préparation et leurs utilisations en cosmétique".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont);

Claude MAHIEU, 90, avenue de Villiers, Paris 17ème, France (5)

Christos Papantoniou, 12, avenue Questroy-Epinay S/Seine, France

2. Is détégation de pouvoir, datée de l'action le le l'action de l'action le la l'action de l'action de l'action en deux exemplaires;

5. Is quittance des taxes vernées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le. douze juillet mille neuf cont soixante-seize revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demandets) de déposéers) en (7)

nom de <u>élit demicile</u> pour lut (elle) et, si désigné, pour son mandalaire, à Luxembourg

Jean Waxweiler, ...21, allée Scheffer, Luxembourg (10) <u>osilitete la délivrance</u> d'un <u>நூழுந்தந்து இவராழு (چاپ (چ</u>prit et représenté ians les annexes susmentionnés, -- avec sjournement de cette délivrance à 18 mois.

La suadite demande de கூட்டிக்குக்கில் இனிர் பிரக்கி வ Ministère de l'Economie Nationale Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du : 12.7.1976

Pr. le Ministre de l'Economie Nationale, le Chef du Service de le Propriété industrielle.

4 6007

1) Non, prinon, (lime, adresse — (1) xill y a bell apprehense pas ..." agissant en qualité de majdanice — (3) date du dépôt en toutilitée — (4) thre de l'invention — (3) some et adresse _(1)*(b.bfevet, certificat d'addition, mostite d'atilité — (7) pays — (4) date (7) étopous troiglanier » (10) adresse — (11) & 2 ou 18 pois).

Série 186bis

"Terpolymères N-alkylacrylamide-Acrylamide-N-hydroxyalkyl acrylamide"

MEMOIRE DESCRIPTIF
DEPOSE A L'APPUI
D'UNE DEMANDE DE
CERTIFICAT D'ADDITION

-/-

se rattachant à la demande luxembourgeoise déposée le 6 Avril 1976 sous le numéro 74 708

Au nom de la société anonyme dite : L'OREAL

Pour : "Nouveaux terpolymères et polymères supérieurs de N-alkyl acrylamide ou méthacrylamide, leur procédé de préparation et leurs utilisations en cosmétique"

Invention : Claude MAHIEU - Christos PAPANTONIOU

BSB/MAB/31584

Le brevet auquel se rattache le présent certificat d'addition a pour objet, à titre de produit industriel nouveau, des terpolymères utilisables en particulier en cosmétique pour la réalisation de laques et de lotions de mises en plis.

Les terpolymères selon le brevet principal permettent de conférer aux laques et lotions de mises en plis d'excellentes propriétés et notamment une bonne tenue de la coifdure.

Le présent certificat d'addition a pour objet un perfectionnement ou une variante au brevet principal et notamment

10 des terpolymères résultant de la copolymérisation :

15 dans laquelle :

 $\rm R_1$, $\rm R_2$ et $\rm R_3$ représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical méthyle, et n est 0 ou un nombre entier de 1 å 10 inclus.

b) d'au moins un monomère de formule :

$$R_4 - CH = C - (CH_2)_m - CONH_2$$
 (II)

dans laquelle m est 0 ou 1.

si m = 0 R4 est soit un atome d'hydrogène, soit le radical -COOH,

et R_5 est un atome d'hydrogène ou un radical -CH $_3$, 25 <u>si m = 1</u> R_4 est un atome d'hydrogène et R_5 représente le radical - COOH.

et c) d'au moins un monomère pris dans le groupe constitué

par :

20

30

WIND CARLES OF THE PROPERTY OF

(i) l'anhydride maléique,

(ii) les monomères de formule :

$$R_6 - CH = C - (CH_2)_p - CON - Z - OH$$
 (III)

dans laquelle : R' représente un atome d'hydrogène ou un radical 35 méthyle,

Z représente un radical alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone substitué ou non par une ou deux fonctions hydroxyméthyles,

et p est 0 ou 1

40 si p = 0, R_6 est soit un atome d'hydrogène, soit le radical -COR₈

 $\begin{array}{c} R_8 \text{ $\tt \'etant -OH ou le radical - NH - R_9$}, \ R_9 \text{ $\tt \'etant} \\ \text{un atome $\tt \'ethydrog\`ene ou le radical - Z - OH,} \\ \text{et $\tt R_7$} \text{ $\tt \'est un atome $\tt \'ethydrog\`ene ou le radical - CH_3$}, \\ \frac{\text{si p = 1}}{2}, \ R_6 \text{ $\tt \'est un atome $\tt \'ethydrog\`ene et R_7$} \text{ $\tt \'eth le radical} \\ \text{5} & - \text{COR}_8, \ R_8 \text{ ayant la même signification que ci-dessus,} \\ \text{et (iii) les monomères $\tt \'ethydrog\'eneles}. \end{array}$

 $CH_2 = \frac{C}{b} - COO (CH_2 - CH_2O)_b - R_{11}$ (IV)

dans laquelle :

10 R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

R_{,1} est un radical méthyle ou éthyle et 1 est 3 ou 4. Dans la formule III ci-dessus, le radical Z est de préférence pris dans le groupe constitué par :

15 $- CH_2 - (-CH_2)_2 - CH_2 - CH_2$

Selon une autre forme de réalisation, les copolymères selon 1 invention sont des têtra-, penta- ou polymères supérieurs qui résultent de la copolymérisation de plus d'un monomère de formule (II) et/ou de plus d'un monomère de formule (II) et/ou de

25 formule (1) et/ou de plus d'un monomère de formule (II) et/ou de plus d'un monomère du troisième groupe c) ci-dessus.

Selon une autre variante de l'invention, les copolymères résultent de la copolymérisation d'un monomère de formule (II), d'un monomère de formule (II), d'un monomère du groupe c) et d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par :

(i) le styrène.

35 dans laquelle R₁₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

(iv)
$$CH_2 = C - C - O - R_{14}$$
 (VI)

dans laquelle :

40 R₁₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical BSB/MAB/31584 méthyle, $\rm R_{14}$ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical -(CH $_2$) $_2$ -N(CH $_3$) $_2$ ou un radical - CH $_2$ CH $_2$ OH

(v)
$$R_{15} = C_{15} = 0 - CH = CH_{2}$$
 (VII)

dans laquelle \mathbf{R}_{15} représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone,

10 dans laquelle R' représente un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

Les copolymères selon l'invention peuvent être re-

dans laquelle :

15

- 25 les radicaux R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, n et m ont les significations données ci-dessus pour les formules I et II, w.oorrespond à 5 à 90 % en poids, x oorrespond à 5 à 90 % en poids, y correspond à 5 à 50 % en poids et k correspond à 0 à 50 %.
- 30 Q représente un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par : l'anhydride maléique, les monomères de formule (III) et les monomères de formule (IV) ci-dessus et N représente au moins un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par le styrène, la N-vinylpyrrolidone et les monomères de formule 35 V à IX ci-dessus.
- Parmi les monomères de formule (I), on peut en particulier citer : la N-tertiobutyl acrylamide, la N-cotyl acrylamide,
 la N-décyl acrylamide, la N-dodécyl acrylamide, la
 N-[7diméthyl-1,1) propyl-17 acrylamide, la N-[7diméthyl-1,1)
 butyl-17 acrylamide, la N-[7diméthyl-1;1) pentyl-17acrylamide
 BSB/MAB/31584

ainsi que les méthacrylamides correspondantes.

Parmi les monomères de formule (II), on peut en particulier citer l'acrylamide, la méthacrylamide, l'acide maléamique et l'acide itaconamique.

Parmi les monomères de formule (III), on peut en particulier citer : la N-hydroxyméthyl acrylamide, la N-hydroxyméthyl méthacrylamide, la N-/Chydroxy-2) éthy17 acrylamide, la N-/C. hydroxy-2) éthy17 méthacrylamide, la N-hydroxyméthyl maléamique, la N-hydroxyméthyl

10 maléamide, la N,N'-dihydroxyméthyl maléamide, l'acide N-hydroxyméthyl itaconamique, la N-hydroxyméthyl itaconamide, la N,N-dihydroxyméthyl itaconamide, la N-/(hydroxyméthyl-1) propyl _7 acrylamide, la N-/(hydroxyméthyl-1) propyl _7 méthacrylamide, la N-/(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-17
15 acrylamide, la N-/(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-17

15 acrylamide, la N-/[méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-1/ méthacrylamide, la N-/Eris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl/7 acrylamide, la N-/Eris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl/7 acrylamide, la N-/Eris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl/7 méthacrylamide, la N-/(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl/7 acrylamide, la N-/(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl/7 méthacrylamide, la

20 N-(hydroxy-2) 6thyl7 N-m6thyl arrylamide, la N-(hydroxy-2) 6thyl7 N-m6thyl m6thacrylamide, la N-/5is (hydroxym6thyl)-1,1 6thyl7 acrylamide et la N-/5is (hydroxym6thyl)-1,1 6thyl7 m6thacrylamide.

Parmi les monomères de formule (IV) on peut citer 25 les acrylates et méthacrylates d''e-méthyl ou éthyl polyéthylêneglycol.

Parmi les monomères de formule (V) à (IX), on peut en particulier citer l'acrylontirile, le méthacrylontirile, les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propie, d'isopropyle, de butyle, de tertiobutyle, d'hexyle, de décyle, d'dodécyle, d'octadécyle, d'hydroxy-2 éthyle et du N,N-diméthylamino-2 éthyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, le pivalate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le néo-décanoate de vinyle, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate de vinyle, et l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate de vinyle, le maléate de diméthyle, le maléate de diméthyle, l'itaconate de diéthyle, le méthyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl (1'éthyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl

éther, l'octyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther, et l'octadécyl vinyl éther.

Les copolymères selon l'invention ont de préférence un poids moléculaire compris entre 1.000 et 500.000 et plus 5 particulièrement un poids moléculaire compris entre 2.000 et 200.000.

Dans une forme particulière de réalisation, les copolymères selon l'invention sont réticulés avec un agent de réticulation dans une proportion comprise entre 0,01 et 2 % en 10 poids par rapport au poids total des monomères mis à réagir.

Parmi les différents agents de réticulation pouvers être utilisés, on peut en particulier eiter : le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diallyl éther, le tétra allyloryéthane, le diméthacrylate de l'éthylène glycol et le diacrylate 15 de l'éthylène glycol.

Scion une forme particulière de réalisation, lorsque le radical R₁₁ représente une fonction acide carboxylique libra, ou lorsque le radical q représente un motif l'imbraice materialiste de la représente un motif l'imbraice materialiste de la roine une base organique telle que la monoéthanolamine, la disthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines telles que la tri-isopropanolamine, la morpholine ainsi que certains amino-alcols tels que l'amino-2 méthyl-2 propanol ct l'amino-2 méthyl-2 propanol ct l'amino-2

Les fonctions carboxyliques ou anhydrides peuvent être neutralisées avec ces bases organiques dans une proportion comprise entre 10 et 150 %.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des copolymères tels que décrits ci-dessus.

Ces copolymères peuvent être préparés par copolymérisation en solution dans un solvant organique tel que les alcooks les esters, les cétones ou les agérocarbures.

Parmi ces solvants, on peut en particulier citer : le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, 35 l'éthyl méthylcétone, le benzènt, etc.

La copolymérisation plut également avoir lieu en suspension ou en émulsion dans un solvant incree tel que l'eau. La copolymérisation peut également avoir lieu en masse.

BSB/MAB/31584

∵.၁

Ces copolymérisations peuvent être effectuées en présence d'un catalyseur de polymérisation générateur de radicaux libres, tel que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, l'azo-bis-isobutyronitrile, l'eau oxygénée, les divers couples d'oxydoréduction tels que (NH₄)₄ S₂O₈, FeCl₂, etc.

La concentration en catalyseur varie entre 0,2 et 10 % en poids par rapport aux monomères mis à réagir et en fonction du poids moléculaire des copolymères que l'on sou-10 haite obtenir.

La présente invention a en outre pour objet l'utilisation des nouveaux copolymères décrits ci-dessus dans des compositions cosmétiques.

15 des compositions cosmétiques se présentant sous forme de laques ou de lotions de mises en plis.

Ces compositions cosmétiques sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins un copolymère tel que défini ci-dessus en solution dans un véhi-20 cule cosmétique approprié.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être, par exemple, des laques pour cheveux se présentant ou non sous forme d'aérosols, des lotions de mises en plis, des compositions traitantes pour la chevelure, des supports de teinture, des shampooings ou encore des compositions dites

"rinses" que l'on applique sur les cheveux après lavage de la chevelure à l'aide d'un shampooing.

A titre d'exemple, une laque aérosol pour cheveux peut être réalisée en conditionnant dans une bombe aérosol de 30 0,2 à 8 % en poids d'un copolymère selon l'invention, de 6 à 30 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'un alcool, le reste étant essentiellement constitué par un gaz propulseur liquéfié sous pression tel que le dichlorodifluorométhane, le trichlorofluorométhane, le protoxyde d'azote ou du gaz carbonique ou des mélanges de ceux-ci.

En tant qu'alcool, on utilise de préférence l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique.

Les lotions de mises en plis selon l'invention peuvent être par exemple réalisées en introduisant dans une solu-40 tion hydroalcoolique ayant un titre de 20 à 66 % en alcool,

BSB/MAB/31584

de 0,3 à 6 % en poids d'un copolymère selon l'invention.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également contenir des adjuvants cosmétiques conventionnels tels que des parfums, des colorants, des préservateurs,

5 des plastifiants, des produits cationiques, des produits non ioniques, des silicones pour améliorer la brillance ou d'autres résines cosmétiques.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant décrire à titre d'illustration et sans aucun 10 caractère limitatif divers exemples de préparation des copolymères ainsi que différents exemples de compositions à base de ceux-ci.

EXEMPLES DE PREPARATION DE COPOLYMERES

EXEMPLE 1

Dans un ballon d'un litre, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un tube adducteur d'azote, on introduit:

- 400 g d'éthanol,
- 65 g de N-tertiobutyl acrylamide,
- 20 g d'acrylamide,
- 15 g de N-hydroxyméthylacrylamide
- et 1 g d'azo-bis-isobutyronitrile.

Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 8 heures à l'aide d'un appareil thermostaté puis on laisse refroidir jusqu'à température ambiante.

25 La solution est alors versée, goutte à goutte, dans un récipient contenant de l'acétate d'éthyle. Le polymère précipité est ensuite filtré et séché sous pression réduite. Viscosité : 2,61 ePo (en solution à 5 % dans le

DMF a 34,6°C)

30 EXEMPLE 2

Sclon le même mode opératoire que dans l'exemple 1, ci-dessus, on copolymérise :

- 47,5 g de N-tertiobutyl acrylamide
- 20 g d'acrylamide
- 20 g de N-hydroxyméthylacrylamide
- et 12,5 g de méthacrylate de méthyle.

Viscosité du copolymère obtenu : 2,78 cPo.

35

15

8

	EXEMPLES DE COMPOSITIONS
	EXEMPLE A
	On prépare selon l'invention une lotion de mise en
	plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :
5	Polymère préparé selon l'exemple 1 2 g
	Parfum 0,1g
	Alcool éthylique 45 g
	Eau q.s.p 100 g
	Cette lotion de mise en plis appliquée de façon con-
10	ventionnelle permet de conférer aux cheveux un aspect brillant
	et une excellente tenue dans le temps.
	EXEMPLE B
	On prépare selon l'invention une laque pour cheveux
	en procédant au mélange des ingrédients suivants :
15	Polymère préparé selon l'exemple 2 4 g
	Parfum 0,3g
	Alcool absolu q.s.p 100 g
	On conditionne 25 g de cette solution dans une bombe
	aérosol avec 47 g de trichlorofluorométhanc et 28 g de dichloro-
20	difluorométhane.
	On obtient par pulvérisation de cette laque un bel as-
	pect brillant de la chevelure ainsi qu'un fort pouvoir laquant.
	Les cheveux sont doux au toucher et la laque s'élimine

,

人名英格兰 医多种性经经常不良 医二种 医二种 医二种 医二种 医二种

facilement par peignage ou brossage. 25

30

35

40

BSB/MAB/31584

REVENDICATIONS

- 1. Copolymères caractérisés par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation :
 - (a) d'au moins un monomère de formule :

$$CH_{2} = \frac{R^{1}}{c^{1}} - \frac{C}{C} - NH - \frac{R^{2}}{c^{2}} - (CH_{2})_{n} - CH_{3}$$
 (1)

dans laquelle :

5

25

 ${\bf R_1}$, ${\bf R_2}$ et ${\bf R_3}$ représentent soit un atome d'hydrogène, soit un ration dical méthyle,

et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus;

(b) d'au moins un monomère de formule :

$$R_{\mu} - CH = C - (CH_2)_m - CONH_2$$
 (II)

15 dans laquelle :

m cst 0 ou 1

 $\underline{\text{si m}} = \underline{0} \ R_{ij}$ est soit un atome d'hydrogène soit le radical-COOH et R_{r_i} est un atome d'hydrogène ou un radical -CH $_{r_i}$

 $\frac{\text{si m= 1}}{\text{cal}}$ R_h est un atome d'hydrogène et R₅ représente le radi-

et (c) d'au moins un monomère pris dans le groupe constitué par :

- (i) l'anhydride maléique,
 - (ii) les monomères de formule :

$$R_6 - CH = C - (CH_2)_p - CON - Z - OH$$
 (III)

dans laquelle :

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

Z représento un radical alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone, substitué ou non par une ou deux fonctions hydroxyméthyles.

et p est 0 ou 1

5 <u>si p = 0</u>, R₆ est soit un atome d'hydrogène, soit le radical

- ^{COR}₈ , R₈ étant -OH ou le radical -NH-R₉, R₉ étant
un atome d'hydrogène ou le radical -Z-OH,

et R₇ est un atome d'hydrogène ou le radical -CH

si p = 1, R₆ est un atome d'hydrogène et R₇ est le radical 40 - COR₈ , R₈ ayant la même signification que ci-dessus,

$$CH_2 = C - COO (CH_2 - CH_2O)_{k} - R_{11}$$
 (IV)

dans laquelle :

20

25

30

35

R₁₀ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R₁₁ est un radical méthyle ou éthyle et 2 cst 3 ou 4.
2. Copolymères selon la revendication 1, caractérisés
par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation de 5 à 90% en
poids d'au moins un monomère de formule I, de 5 à 90% en
poids d'au moins un monomère de formule II et de 5 à 50% en
poids d'anhydride maléique ou d'au moins un monomère correspondant à ceux des formules III et IV.

- 3. Copolymères selon l'une quelconque des revendica-15 tions 1 et 2, caractérisés par le fait qu'ils résultent également de la copolymérisation d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par :
 - (i) le styrène,

(iii)
$$CH_2 = C - CN$$
 (V)

dans laquelle R₁₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

(iv)
$$CH_2 = C - C - C - R_{14}$$
 (VI)

dans laquelle R₁₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R₁₄ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical -(CH₂)₂-N(CH₃)₂ ou un radical - CH₂ CH₂OH

(v)
$$R_{15} - C - O - CH = CH_2$$
 (VII)

dans laquelle \mathbf{R}_{15} représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de l à 16 atomes de carbone,

CH - COOR'

dans laquelle R' représente un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

et (vii)
$$CH_2 = CH - O - R_{16}$$
 (IX

dans laquelle R₁₆ représente un radical alkyle saturé linéaire 40 ou ramifié ayant de 1 à 17 atomes de carbone.

- 4. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les monomères de formule I sont pris dans le groupe constitué par la N-terticoutyl acrylamide, la N-octyl acrylamide, la N-décyl
- 5 acrylamide, la N-dodécyl acrylamide, la N-/(diméthyl-1,1) propyl-1/acrylamide, la N-/(diméthyl-1,1) butyl-1/acrylamide, la N-/(diméthyl-1,1) pentyl-1/acrylamide, et les méthacrylamides correspondantes.
- 5. Copolymères selon l'une quelconque des revendica-10 tions précédentes, caractérisés par le fait que les monomères de formule II sont pris dans le groupe constitué par l'acrylamide, la méthacrylamide, l'acide maléamique et l'acide itaconamique.
- 6. Copolymères solon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les monomères de formule IIIsont pris dans le groupe constitué par la N-hydroxyméthyl acrylamide, la N-hydroxyméthyl méthacrylamide, la N-/Thydroxy-2) éthyl/Tacrylamide, la N-/Thydroxy-2) éthyl/méthacrylamide, l'acide N-hydroxyméthyl meléamique,
- 20 la N-hydroxyméthyl maléamide, la N,N'-dihydroxyméthyl maléamide, l'acide N-hydroxyméthyl itaconamique, la N-hydroxyméthyl itaconamide, la N,N-dihydroxyméthyl itaconamide, la N-/(hydroxyméthyl-1) propyl/acrylamide, la N-/(hydroxyméthyl-1) propyl/méthacrylamide, la N-/(méthyl-1 hydroxyméthyl-1)
- 25 6thyl-1/acrylamide, la N-/(methyl-1 hydroxyméthyl-1) 6thyl-1/7 méthacrylamide, la N-/Eris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl/acrylamide, la N-/Eris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl/méthacrylamide, la N-/Inydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl/acrylamide, la N-/Inydroxy-2) 6thyl/3 diméthyl-1,1) butyl/méthacrylamide, la N-/Inydroxy-2) 6thyl/3 N-méthyl acrylamide, la N-/Chydroxy-2) 6thyl/acrylamide, la N-/Eis (hydroxyméthyl)-1,1 6thyl/acrylamide et la N-/Eis (hydroxyméthyl)-1,1 6thyl/méthacrylamide.
- 7. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les monomères
 35_ de formule IV sont pris dans le groupe censtitué par les acrylates et méthacylates d'e-méthyl ou éthyl polyéthylèneglycol.
 8. Copolymères selon l'une quelconque des revendica-
- tions précédentes, caractérisés par le fait que les monomères de formules V à IX sont pris dans le groupe constitué par : 40 l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les acrylates et métha-

crylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, de tortiobutyle, d'hexyle, de décyle, de dodécyle, d'hydroxy-2 éthyle et de N,N-diméthylamino-2 éthyle, d'octadécyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le

butyrate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, le pivalate de vinyle, le néo-heptanoate de vinyle, le néo-octanoate de vinyle, le néo-octanoate de vinyle, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate de vinyle et l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate de vinyle, le maléate de diméthyle,
 le maléate de diéthyle, l'itaconate de diméthyle, l'itaconate de diéthyle, l'itaconate de diéthyle, l'emple éther, l'éthyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl éther, l'octyl vinyl

6ther, le dodécyl vinyl éther et l'octadécyl vinyl éther.
9: Copolymères selon l'une quelconque des revendica15 tions précédentes, caractérisés par le fait qu'ils ont un poids moléculaire compris entre 1.000 et 500.000 et de préférence compris entre 2.000 et 200.000.

 Copolymères selon l'unc quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils répondent

à la formule générale suivante : $\begin{bmatrix} -CH_2 - \frac{R_1}{C} \\ -CH_2 - \frac{R_2}{C} \\ -CH_2 - CH_2 \end{bmatrix}_{M} = \begin{bmatrix} \frac{R_1}{C} \\ -\frac{C}{C} \\ -CH_2 \end{bmatrix}_{M} = \begin{bmatrix} \frac{R_1}{C} \\ -\frac{C}{C} \\ -CH_2 \end{bmatrix}_{M} = \begin{bmatrix} \frac{R_1}{C} \\ -CH_2 \end{bmatrix}_$

dans laquelle :

25

.,

les radicaux R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, n et m ont les significations données ci-deasus pour les formules I et II, w correspond à 5 à 90 % en podds, x correspond à 5 à 90 % en poids, y correspond à 5 à 50 % en poids et k correspond à 0 à 70 % en poids, Q représente un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par l'anhydride maléique, les monomères de formule (III) et les monomères de formule (IV) ci-deasus, et M représente au moins WF motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par le styrène, la N-vinylpyrrolidone et les monomères de formule V à IX ci-deasus.

11. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 40 précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont réticulés à

l'aide d'un agent de réticulation dans une proportion comprise entre 0,01 et 2 \$ en poids par rapport au poids total des monomères.

- 12. Copolymères selon la revendication 11, caractéri-5 sés par le fait que l'agent de réticulation est pris dans le groupe constitué par le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diallyl éther, le tétra allyloxyéthane, le diméthacrylate de l'éthylène glycol ot le diacrylate de l'éthylène glycol. 13. Procédé de préparation des copolymères selon
- 10 l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que les monomères sont mis à réagir en masse ou dans un solvant approprié en présence d'un catalyseur de polymérisation générateur de radicaux libres.
- 14. Procédé solon la revendication 13, caractérisé 15 par le fait que la concentration en catalysour varie de 0,2 à 10 % en poids par rapport aux monomères mis à réagir.
- Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère selon l'une quelconque des revendications
 à 11 ou au moins un copolymère obtenu selon l'une quelconque des revendications 13 et 14.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée dans une bombe aérosol et contient de 0,2 % 8 % en poids de copolymère, de 6 % 25 % et de préférence de 8 % 25 % en poids d'un alcool, le reste étant essentiellement constitué par un gaz propulseur liquéfié sous pression.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle est une solution hydroalcoolique con-30 tenant de 0,3 à 6 \$ en poids de copolymère et constitue une lotion de mise en plis.

18. Composition selon l'unc quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient en
outre des adjuvants cosmétiques tels que des parfums, des
35 colorants, des préservateurs, des plastifiants, des produits
cationiques, des produits non ioniques, des silicones ou
d'autres résines cosmétiques.